

P04NM-028DE

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 実用新案出願公開

⑪ 公開実用新案公報 (U)

昭59-141405

⑫ Int. Cl.³

識別記号

庁内登録番号

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月21日

B 60 L 15/20

2106--5H

B 60 K 1/02

7725--3D

B 62 D 11/04

8309--3D

審査請求 未請求

(全 2 頁)

⑭ 電気自動車

横須賀市夏島町1番地日産自動車株式会社追浜工場内

⑮ 実 願 昭58-32938

⑯ 出 願 人 日産自動車株式会社

⑰ 出 願 昭58(1983)3月9日

横浜市中南区宮町2番地

⑱ 考 案 者 佐々木正史

⑲ 代 理 人 弁理士 大沢敬

⑳ 実用新案登録請求の範囲

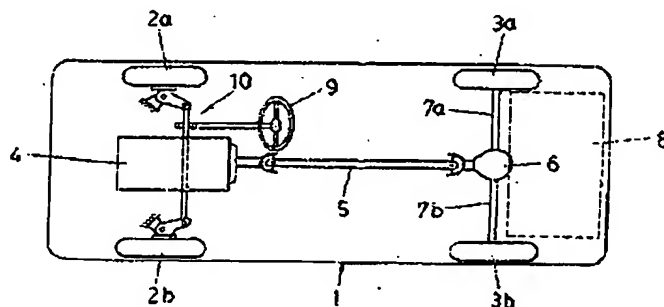
走行時の車輪を車体の左右に対をなして少なくとも4個有し、その各車輪をそれぞれ個々に駆動する電動機と、各車輪の回転数を個々に検出する回転ピックアップと、旋回指示装置と、該旋回指示装置の変位もしくは回転角を検出する旋回指示センサと、この旋回指示センサ及び前記各回転ピックアップからの検出信号に基づいて駆動演算を行ない、その演算結果によって前記各電動機を制御して前記対をなす車輪の回転数差を制御する制御装置とを備えたことを特徴とする電気自動車。

㉑ 図面の簡単な説明

第1図は従来の電気自動車の例を示す模式的な構成図、第2図はこの考案の一実施例を示す模式的構成図である。

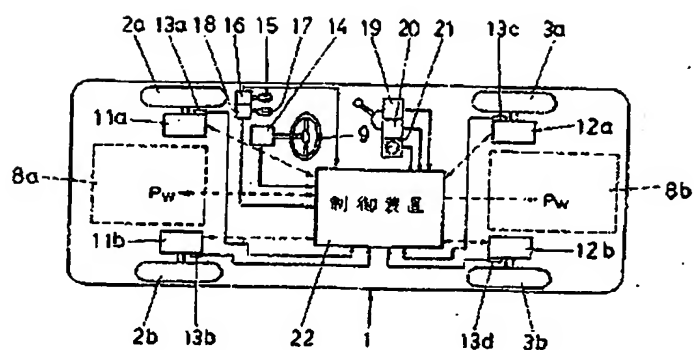
1…車体、2a、2b…前車輪、3a、3b…後車輪、4、11a、11b、12a、12b…電動機、8、8a、8b…バッテリー、9…ステアリングホイール（旋回指示装置）、13a～13d…回転ピックアップ、14…ポテンシオメータ（旋回指示センサ）、22…制御装置。

第1図



実開 昭 59-141405(2)

第2図



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—141405

⑪ Int. Cl.³
C 01 B 3/32
3/50
F 25 J 1/02

識別記号

庁内整理番号
7918—4G
7918—4G
7430—4D

⑬ 公開 昭和59年(1984)8月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 液体水素の製造方法

① 特 願 昭58—14662

② 出 願 昭58(1983)2月2日

⑦ 発 明 者 宮入嘉夫
東京都千代田区丸の内二丁目5
番1号三菱重工業株式会社内

⑦ 発 明 者 鈴木一巳
東京都千代田区丸の内二丁目5
番1号三菱重工業株式会社内

⑦ 発 明 者 上原知
東京都千代田区丸の内二丁目5

番1号三菱重工業株式会社内

⑦ 発 明 者 竹本克巳
東京都千代田区丸の内二丁目5
番1号三菱重工業株式会社内

⑦ 発 明 者 新居和男
東京都千代田区丸の内二丁目5
番1号三菱重工業株式会社内

⑩ 出 願 人 三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番1号

⑭ 復 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 液体水素の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) アルコールを改質して水素を含む粗合成ガスを製造し、この粗合成ガスから水素をガス状態で分離、精製し、この精製ガスを深冷液化工程で液化することを特徴とする液体水素の製造方法。
- (2) アルコールの改質は水蒸気を用い、10～45気圧の圧力及び200～400℃の温度下で接触的に行わせ、粗合成ガスの分離精製では、少なくとも吸着剤を用いた吸着工程を含んだ方法で水素純度約99.99モル%以上の水素ガスを製造させ、本工程から副生する可燃性ガスは改質反応の熱源として利用し、液化工程では、上記高純度水素ガスの自圧を利用し膨張タービンを駆動せしめ、これを液化工程の動力として用いることを特徴とする。
- 特許請求の範囲の第1項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、取扱いが容易で、しかも貯蔵性に優れたアルコールを原料として液体水素を製造する方法に関する。

従来は、次のようなガスを原料として、液体水素製造用の高純度水素ガスを製造していた。

- a. 石油製油所等のオフガス
b. 食塩の電気分解装置(苛性ソーダ製造等)からのオフガス
c. 天然ガス、石油等の蒸留改質によつて得られる合成ガス
d. 天然ガス、石油等の部分酸化によつて得られる合成ガス

これらのガスを原料とする液体水素製造用高純度水素ガス製造の概略フローを説明する。

上記aのオフガスは水素、一酸化炭素及び軽質炭化水素を主な成分としており、この組成は石油製油所等の設備構成により雑多である。このオフガスから上記の高純度水素ガスを製造するには、基本的には上記cまたは上記dの合成ガスからの製造プロセス(後述する)と同様の

プロセスによつて製造されている。

上記bのオフガスの水素純度は通常約99.8モル%程度なので、そのまま液体水素の製造に使用される。

上記cの合成ガスから上記の高純度水素ガスを製造するプロセスは、cの合成ガスの合成工程も含めて次の通りである。

脱硫装置で脱硫された原料(この場合、天然ガス)は過熱蒸気と混合され、改質炉内に配置された触媒を充填した反応管内に供給され、圧力7~3.0気圧下で、燃料の燃焼により加熱(約900℃)されてCOとH₂を主成分とする粗合成ガスに転換される。この粗合成ガスは熱回収装置で水により熱回収されて後、CO変成工程、脱炭酸工程を経て水素純度98モル%程度の精製水素ガスとなり、残存するCO₂、CH₄、COは低温精製工程により除去されて、水素純度約99.99モル%以上の精製ガスとなり、液化工程に送られる。

上記dの合成ガスから上記の高純度水素ガス

を製造するプロセスは、dの合成ガスの合成工程も含めて次の通りである。

原料(この場合、重質油)は水蒸気と混合され、例えば空気の深冷分離等によつて得られた酸素とともにバーナーを経て反応炉内に噴射され、部分酸化反応によりCOとH₂を主成分とする粗合成ガスに転換される。この時の反応温度は1,200~1,500℃、圧力は2.0~1.50気圧である。この粗合成ガスは熱回収装置で水により熱回収された後、更に冷却・除塵装置において水で冷却されてカーボンが除去されると同時にCO変成に必要な水分が補給される。次いでCO変成工程に供給され、ガス中のCOはCO₂とH₂に転換される。その後、ガスはH₂S、CO₂等の酸性ガスがアルカリ溶液等によつて吸収除去されて水素純度98モル%程度の精製水素ガスとなり、残存するCO₂、CH₄、COは低温精製工程により除去されて水素純度約99.99モル%以上の精製ガスとなり、液化工程に送られる。なお、上記のアルカリ溶液等によつて除

去されたH₂S、CO₂等の酸性ガスは、硫黄プラントにてH₂、CO₂等に転換される。

以上の従来法には次のような欠点がある。

上記a、bのオフガスを原料とする方法の場合、(1)石油製油所、苛性ソーダ工場等に高純度水素ガス製造設備、液化設備を付設するため、設置場所に制限がある、(2)オフガスの発生量と液体水素製造量のパターンに差異が生じ、オフガスを貯蔵して利用せざるを得ない場合があるが、オフガスは貯蔵性に乏しく、取扱いが不便である、等の欠点がある。

また、上記c、dの合成ガスを原料とする方法の場合、(1)装置材料面では高温耐熱特殊合金が必要であり、またプロセスによつては純酸素製造設備が必要で装置面でも大がかりとなり、簡便な製造法とは言えない、(2)いずれも1000℃以上の高温プロセスであるため、運転のスタートアップ、シャットダウンにかなりの時間を要し、随時又は日単位でプラントの起動および停止を行うことは難しい、(3)負荷変動に対する

追従性、変動幅も十分でない、等の欠点がある。

本発明は、以上の欠点を排除し、常温、常圧で液体であるメタノール等のアルコールを原料とし、簡便かつ経済的な液体水素製造法を提供することを目的としてなされたものである。

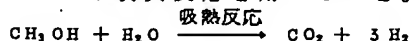
すなわち本発明は

- (1) アルコールを改質して水素を含む粗合成ガスを製造し、この粗合成ガスから水素をガス状態で分離、精製し、この精製ガスを深冷液化工程で液化することとを特徴とする液体水素の製造方法。
- (2) アルコールの改質は水蒸気を用い、10~45気圧の圧力及び200~400℃の温度下で接触的に行わせ、粗合成ガスの分離精製では、少なくとも吸着剤を用いた吸着工程を含んだ方法で水素純度約99.99モル%以上の水素ガスを製造させ、本工程から副生する可燃性ガスは改質反応の熱源として利用し、液化工程では、上記高純度水素ガスの自圧を利用し膨張タービンを駆動せしめ、これを液

化工程の動力として用いることを特徴とする
特許請求の範囲の第1項に記載の方法
に関するものである。

本発明のアイデアとして新しい点を列挙すれば次の通りである。

- (1) 液体水素の原料としてメタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブタノール、その他のアルコール類等を用いること。
- (2) 液体水素製造を目的として、例えば下記メタノールの改質反応を用いること。



この反応温度は低く(200~400℃)、
反応圧力は後段の液化工程で最適となるレベル
(10~45気圧)で反応が行われる。

また、反応に必要な熱量は、400~600℃
程度の低熱源を用いることができる。

従つて、1000℃以上の高温操作が不要
となり、これによりプラントの起動および停
止を容易かつ短時間に行うことができる。

- (3) 常温、常圧で液体のメタノール等を原料と

しているため、原料貯蔵が容易である。

- (4) アルコール改質と、粗合成ガスより吸着剤
を用いての水素ガスの分離・精製と、膨張ター
بینを組み込んだ水素ガスの深冷液化とを
組み合わせたアルコールからの液水製造法で
あること。

以上の(1)~(4)から、本発明は次のような利点
を有するものであることが判る。

- (1) 本発明方法を実施するプラントの設置場所
は特に制約を受けないので、離島等の僻地や
非工業地帯でも容易に実施することができる。
- (2) 操作温度が低いため、簡単かつ安価な熱供
給方式、および簡単かつ安価な反応装置を使
用することができる。
- (3) プラントの起動および停止が容易に行える
ので、液体水素の需要に応じて日単位、週単
位の間歇運転ができる。

本発明方法は、一般的な液体水素製造の他に、
燃料電池用水素、油脂および食品工業向け水添
用水素、金属精錬や半導体工業向け還元用水素

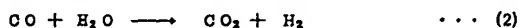
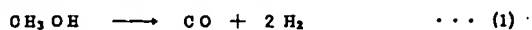
等の製造にも適用することができる。

以下、添付図面等を参照して本発明方法を詳
細に説明する。

第1図は本発明方法の基本フローを示す図で
ある。

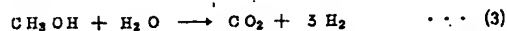
第1図において、10~45気圧に加圧され
たアルコール5と水又は水蒸気又は後述の循環
水8の混合物は200~400℃まで加熱され
てガス状となり、改質工程1で触媒層を通過さ
せることにより、主として H_2 、 CO_2 、 H_2O か
らなる粗合成ガス6に転換される。上記触媒と
しては、銅-亜鉛系、例えば $\text{CuO}-\text{ZnO}$ ($\text{Zn}/$
 Cu 重量比-2のもの)、あるいは該 $\text{CuO}-\text{ZnO}$
の80wt%を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の20wt%に担持させた
もの等が使用される。

改質工程1での主な反応は、例えばメタノー
ルの場合、次式で表される。



総合的には上記二式を加算することにより次

式となる。



粗合成ガス6は冷却されて凝縮水を分離工程
2で分離して、合成ガス9は精製工程3に供給
される。又分離された凝縮水は循環水8として
改質工程1に循環される。

精製工程3は、水素以外の不純物である CO_2 、
 CH_4 、 CO などの除去を目的としており、除去
法は種々あるが、液体水素製造を目的としてい
る場合は、先ず CO_2 を熱炭酸カリ法、モノエタ
ノールアミン法、レグチゾール法等の脱炭酸プ
ロセスで除去した後、残りの不純物である
 CH_4 、 CO などをPSA(圧力スイング吸着)法
で除去するか、またはPSA法のみで全不純物を
除去することが経済性の点から特に好ましい。
なお、PSA法の吸着剤としては、合成ゼオライ
ト等が使用される。

精製工程3から放出されるオフガス11は
 CH_4 、 CO 、 H_2 等を含んでおり燃料としての
価値を有するので、改質工程1の熱源として利

用される。

精製工程3からの精製ガス10は略常温、10～45気圧、水素純度約99.99モル%以上で、液化工程4に供給される。

なお、精製ガス10の水素純度を約99.99モル%以上にすることにより、液化工程4での低温精製は基本的に不要となる。

液化工程4では、精製ガス10の自圧を利用して膨張タービンを駆動させ、これを液化用圧縮動力として活用することにより、自己冷却（液体水素と同温度レベルにある水素ガスと熱交換させる）を行うか、窒素、ヘリウム等の冷媒を用いて間接的に冷却を行うか、又はこれらの組合せの形で冷却することにより、液体水素12を製造する。

なお、第1図中の7は改質工程1の熱源として使用される燃料を示している。

以上詳述した本発明方法によれば、次の効果を奏することができる。

(1) 400℃以下の温度操作しかなく、装置面、

材料面、運転面で簡素化ができ、プラントの起動及び停止が容易であり液体水素の需要に適合した柔軟性のある運転ができる。

(2) 精製工程3からのオフガス11が改質工程1の熱源として活用でき、合成ガスの自圧（10～45気圧）は、液化工程4の動力輕減に活用でき、効率的かつ経済的である。

(3) 基本的には取扱い容易なアルコールさえあればプラントの立地ができ、非工業地域、離島等の僻地でのオンサイト（現地製造）プラント上特に有用である。

第2図は、メタノールを原料とした場合の本発明方法の具体的な実施態様例を示す図である。

第2図において、液体メタノール105は、改質用の補給水121と改質反応器134の出口粗合成ガス106より分離された循環水108と混合された後、熱媒体油118の加熱に使用された後の熱風排ガス、改質反応器134の出口粗合成ガス106（約250℃）および約400℃の熱媒体油118によつて熱交換器

131、132、133を介して順次間接加熱され、改質反応器134に供給される。

改質反応器134において、約250℃、約30気圧の条件下でメタノールは改質されて、水素、二酸化炭素を主とする粗合成ガス106に転換される。この反応に必要な熱は約400℃の熱媒体油118によつて間接的に供給される。

熱媒体油118は、熱風発生炉137で燃料107およびPSA装置139からのオフガス111とを空気114と燃焼させて発生した熱風により、熱交換器135で加熱される。

上記の改質反応器134は、シエルアンドチューブ型熱交換器であり、管内には市販の銅-亜鉛系触媒が充填されており、この中にメタノールガスを供給する。改質反応器134の加熱方法としては熱媒体油118の代りに溶融塩など他の熱媒体を用いたり、あるいは燃焼室内や燃焼ガスで反応熱を与えることもできる。

粗合成ガス106は、熱交換器132および

136により熱回収及び冷却され、凝縮水を分離した後、略常温で脱炭酸装置138に供給される。この脱炭酸装置138は種々あるが、ここではモノエタノールアミン水溶液による湿式法による装置を用い、炭酸ガスが除去され、水素純度が約98モル%となつた合成ガス151はPSA装置139に供給され、ここで水素純度は約99.99モル%以上に精製される。

この精製ガス110中にCO、CH₄等の不純物が約0.01モル%以上含まれていると、これが液化工程で凍結し、装置に付着し、閉塞等のトラブルの原因となるので、PSA装置139等による不純物の除去を行わない場合は、低温精製が必要となるが、PSA装置139を採用することにより低温精製を不要としている。

PSA装置139の一例の概略を第3図に示す。

第3図では吸着剤が充填された4個の吸着塔156が使用されている。

第3図において、略常温、約10～45気圧水素純度約98モル%の合成ガス151が、吸

塔156を通過する間に、水素以外の成分は吸着剤に吸着される。吸着剤が不純分で飽和される前に合成ガス151の供給を止めて減圧し、更に精製ガス110の一部を流し込み吸着剤に吸着されている不純物を放出させて吸着剤を再生する。この再生に要した精製ガスはオフガス111として、オフガスタンク158に貯蔵し、改質用熱源の燃料として利用する。

なお、第3図は3塔が合成ガス151を精製中で、1塔は精製ガス110の一部を用いて吸着剤を再生中である状態を示している。このようにして各塔を吸着、減圧、再生の操作を順次サイクリックに行うことにより、水素純度約99.99モル%以上の精製ガス110が得られる。この場合水素の回収率は約75%である。

以上のPSA装置139を出た精製ガス110は約40℃、約29気圧の状態では液化工程に入る。液化工程では、まず膨張タービン140に入り、ここで略常圧近くまで減圧され、コールドボックス143、144に入り深冷ヘリウム

116と間接的に熱交換され、約20°Kの液体水素となり、液体水素タンク146に貯蔵され、製品液体水素112として随時使用される。

上記の冷媒であるヘリウム116は膨張タービン142の出口で約1.2気圧、約15°Kとなり、コールドボックス（アルミ製プレート熱交換器）144で水素を間接的に全量液化させた後、二つの流れに分岐され、一方のヘリウムはコールドボックス（熱交換器）143で水素ガスを予冷し、他方のヘリウムはコールドボックス（熱交換器）145で圧縮機141からの約300°K、約15気圧のヘリウムガスを予冷する。これら分岐したヘリウムガスは再び合流し、圧縮機141に送られる。このようにヘリウムは完全クローズドサイクルを形成する。

なお、膨張タービン140、142は液化工程の圧縮機141の効力として回収され、不足効力は電動機147によつて補われる。

以上の主要ラインにおける物流の概要を第1表に示す。

第 1 表 主要ラインにおける物流表

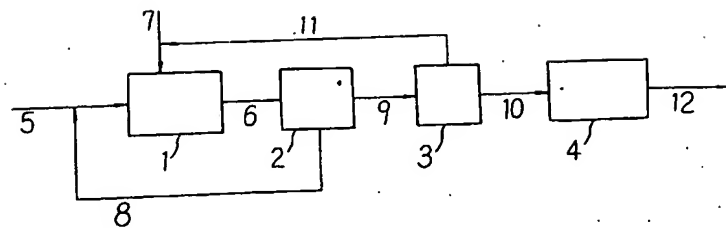
	改質反応器134 入口	改質反応器134 出口	オフガス111	液化工程入口 (110)	液化工程出口 (112)
温 度	510 ℃	250 ℃	—	40 ℃	20 °K
圧 力(気圧)	31.5	30	—	29	約 1.0
メタノール (100%)	500 Kg/h				
H ₂		1050 Nm ³ /h (75モル%)	270 Nm ³ /h (45モル%)	800 Nm ³ /h	1000 L/h
CO ₂		350 Nm ³ /h (25モル%)	330 Nm ³ /h (55モル%)		
H ₂ O	420 Kg/h				
備 考	メタノール：水 = 1 : 1.5 (モル比)	乾ガスペース	CO, CH ₄ など 多少含む	水素純度99.99 モル%以上	L：液体水素の 体積

4. 図面の簡単な説明

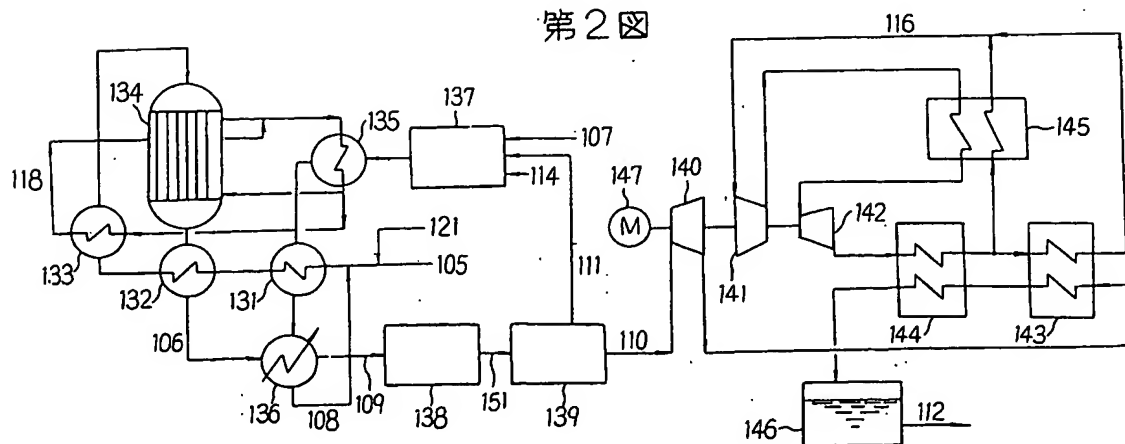
第 1 図は本発明方法の基本フローを示す図、
第 2 図は本発明方法の一実施態様例を示す図、
第 3 図は第 2 図で使用する PSA 装置 139 の
一具体例を示す図である。

復代理人 内 田 明
復代理人 萩 原 亮 一

第1図



第2図



第3図

